



PATENT
4710-0106P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kenji YAMAMOTO et al. Conf.:
Appl. No.: 10/762,462 Group: Unassigned
Filed: January 23, 2004 Examiner: UNASSIGNED
For: SILICONE COMPOSITION AND A PAPER
TREATMENT AGENT COMPRISING THE SAME

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 9, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following applications:

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|------------------|
| JAPAN | 2003-016621 | January 24, 2003 |
| JAPAN | 2003-022759 | January 30, 2003 |
| JAPAN | 2003-356119 | October 16, 2003 |
| JAPAN | 2003-357041 | October 16, 2003 |

A certified copy of the above-noted applications is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/bsh
4710-0106P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Kenji YAMAMOTO et al.
101762,462
4710-0106P
Filed Jan. 23, 2004
BIRCH, STEWART, KOLASCH
& BIRCH, LLP
(703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 月 2 4 日

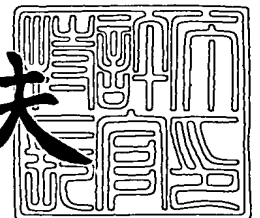
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 1 6 6 2 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 6 6 2 1]

出 願 人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 0 0 7 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 2003-0038

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/00

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 山本 謙児

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 小川 匡彦

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 中島 勉

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

 【代表者】 金川 千尋

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003528

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水分散型撥水撥油組成物及びそれを用いて処理された撥水撥油紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記成分からなるからなる水分散型撥水撥油処理剤組成物。

(A) PVA系樹脂 100重量部

(B) シリコン系エマルジョン 20～300重量部

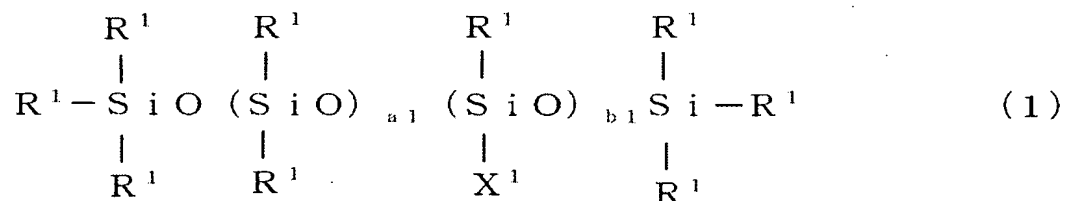
(C) 水 100～10000重量部

ここで (B) 成分は、オルガノポリシロキサン 10～60重量%、界面活性剤 0.1～10%を含有するシリコン系エマルジョンである。

【請求項 2】 (B) 成分が下記 (D1) (E) (F) 成分から成るシリコン系エマルジョンであることを特徴とする請求項 1 記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物。

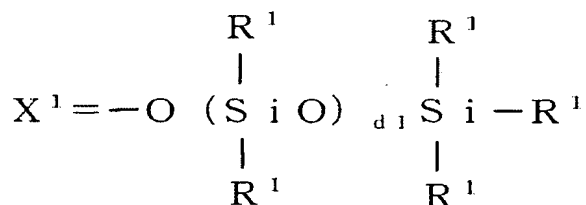
(D1) 下記平均組成式 (1) で示されるオルガノポリシロキサン 100重量部

【化 1】



[式中、 R^1 は一価炭化水素基を示すが、官能基として水酸基及びアルケニル基は除かれる。 X^1 は以下の式で示される基である。

【化 2】



(a1、b1、d1、はオルガノポリシロキサンの 25℃での粘度が 0.05～

500 Pa・s を満を満たす正数から選ばれ、b 1、d 1 は 0 であってもよい。
)]

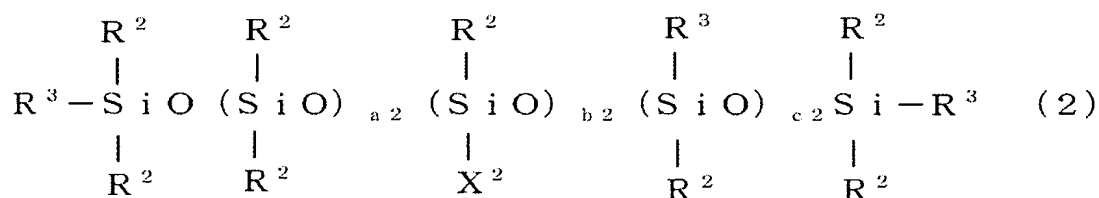
(E) 界面活性剤 0. 1 ~ 10 重量部

(F) 水 150 ~ 400 重量部

【請求項 3】 (B) 成分が下記 (D 2) (E) (F) (G 2) (H 2) 成分から成るシリコーン系エマルジョンであることを特徴とする請求項 1 記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物。

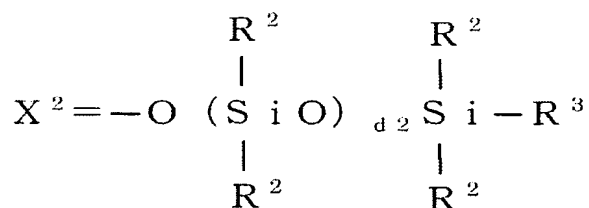
(D 2) 下記平均組成式 (2) で示される構造を有し、1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を持つオルガノポリシロキサン 100 重量部

【化 3】



[式中、R² はアルケニル基及び R¹ と同じ一価炭化水素基で、R³ は水酸基または R² と同じ基を示し、X² は以下の式で示される基である。

【化 4】



(a 2、b 2、c 2、d 2 はオルガノポリシロキサンの 25℃での粘度が 0. 05 ~ 500 Pa・s を満を満たす正数から選ばれ、b 2、c 2、d 2 は 0 であってもよい。)]

(E) 界面活性剤 0. 1 ~ 10 重量部

(F) 水 150 ~ 400 重量部

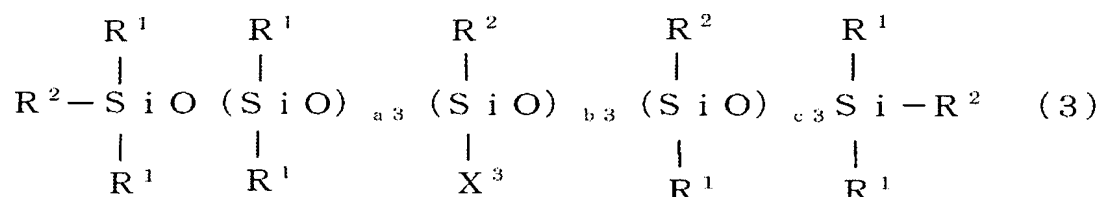
(G2) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(以下SiHと略す)または加水分解性基を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンまたはオルガノポリシロキサンであって、含有されるSiHまたは加水分解性基のモル数が、(D2)成分に含まれる水酸基のモル数の5～200倍に相当する重量部

(H2) 触媒量の縮合反応触媒

【請求項4】 (B)成分が下記(D3)(E)(F)(G3)(H3)成分から成るシリコン系エマルジョンであることを特徴とする請求項1記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物。

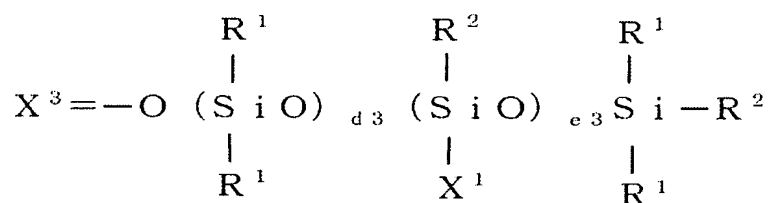
(D3) 下記平均組成式(3)で示される構造を有し、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を持つオルガノポリシロキサン 100重量部

【化5】



[式中、 R^1 は前出の R^1 と同じ一価炭化水素基、 R^2 は前出の R^2 と同じアルケニル基または R^1 と同じ基を示し、 X^3 は以下の式で示される基である。

【化6】



($a3$ 、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$ はオルガノポリシロキサンの25℃での粘度が0.05～500Pa・sを満たす正数から選ばれ、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$ は0であってもよい。)]

(E) 界面活性剤

0.1～10重量部

(F) 水 150～400重量部

(G3) 1分子中にSiHを少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、含有されるSiHのモル数が、(D3)成分に含まれるアルケニル基のモル数の1～5倍に相当する重量部

(H3) 触媒量の白金族金属系触媒

【請求項5】 (A)成分であるPVA系樹脂が、4%水溶液の20℃での粘度が2～80mPa・sでケン化度80～99.5モル%を満たす範囲のものから選択される一種又は二種以上を使用することを特徴とする、請求項1～4記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物。

【請求項6】 (A)成分であるPVA系樹脂が、重合性ビニル系モノマーを5モル%以下の範囲で共重合して疎水性を付与されたものであるか、または、炭素数が1～20の炭化水素基及びそれらの水素原子の一部又は全部がケイ素含有基で置換された基により、側鎖基の5モル%以下が置換されたものであることを特徴とする請求項1～4記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物

【請求項7】 (B)成分のシリコーン系エマルジョンの製造時において、オルガノポリシロキサンが、エマルジョン化されるのを促進し、また形成されたエマルジョンを安定化させる成分として(I)PVA系樹脂 1～10重量部を用いることを特徴とする、請求項1～6記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1～6記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物により処理された撥水撥油紙。

【請求項9】 請求項1～6記載の水分散型撥水撥油処理剤組成物を、抄紙する際に添加する内添法により製造された撥水撥油紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素化合物及び溶剤を使用することなく、各種紙基材に対し撥水撥油性を付与できる処理剤組成物を提供する。

【0002】

【従来の技術】

食品用の包装紙や包装容器、クッキングペーパーなどに用いられる紙材料は、食品の油分や水分が浸透して周囲を汚さないように、また食品が粘着あるいは接着して取り出す際に変形や破損することのないように、撥水撥油性や非粘着性を付与されている。

【0003】

従来からこの目的には、パーフルオロアルキル基を有する各種の化合物が好適に利用され、様々な改良がなされながら今日に到っている。その一つには、パーフルオロアルキル基を有する重合性単量体の重合単位を有する重合体を利用する方法が知られている。多くは水に分散された形態で、抄紙する際にこれらの処理剤を添加する内添法に、または、抄紙した紙を処理液に浸漬させる外添法に、広く用いられてきた。

【0004】

例えば、特開平10-7738には溶解性の改良、特開2000-169735には処理法による撥油性低下の防止、特開2001-98033には二次加工性の改良、特開2002-220539には密着性の改良について、この方法を利用した提案が見られる。

【0005】

もう一つには、パーフルオロアルキル基を有するリン酸エステルのアミン塩を用いる方法が知られており、上述の重合体を利用するものと同様に広く用いられてきた。例えば、特開昭64-6196や特開昭56-138197には分散安定性の改善、特開2000-87013や特開2000-144120には貯蔵安定性の改良の提案が、この方法について成されている。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-7738号公報

【特許文献1】

特開2000-169735号公報

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 9 8 0 3 3 号公報

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 2 2 0 5 3 9 号公報

【特許文献 1】

特開昭 6 4 - 6 1 9 6 号公報

【特許文献 1】

特開昭 5 6 - 1 3 8 1 9 7 号公報

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 8 7 0 1 3 号公報

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 1 4 4 1 2 0 号公報

【0 0 0 7】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、深刻化する環境問題の一因として、以前からフルオロ脂肪族炭化水素がオゾン層の破壊物質または地球温暖化物質とされ、その使用が規制されている。そのため、類似構造を有するフッ素化合物においても、近い将来に環境問題に関連して何らかの規制がなされる可能性は否めない。また、食品用途においては、電子レンジ等による調理の際に僅かではあるがフッ素を含有した有害性物質が生成する可能性を指摘されている。類似の問題は廃棄処分のために焼却された場合にも指摘されており、フッ酸などのフッ素を含有する有害性物質を環境に排出することにもなる。

【0 0 0 8】

これらの状況から、最近ではパーフルオロアルキル基を有する化合物を利用することなく、紙材料に撥水撥油性や非粘着性を付与する方法が求められるようになっていく。PVA樹脂は古くから目止めなどに紙基材処理に利用されてきたが、その高い親水性は撥油性を与える効果も持っており、パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替えとして期待されている。しかし、その親水性ゆえに撥水性や非粘着性が悪く、実際の使用に際しバランスのとれた性能を得ることが難し

い。

【0009】

一方、シリコーンは撥水性や非粘着性を付与する加工に利用されているが、撥油性の点では代替えに十分な性能を持っているものが見当たらない。シリコーンは疎水性の、PVA樹脂は親水性の材料であり、この両者を単に混合しても均一に混ざり合うことはなく、撥水と撥油性を両立させること難しい。

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、エマルジョン型シリコーン系剥離剤とポリビニルアルコール（以下PVAと略す）系樹脂とから成る処理剤を用いて、クラフト紙、上質紙、ダンボールなどの紙基材に撥油性と撥水性を付与することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意努力を行った結果、

- | | |
|------------------|--------------|
| (A) PVA系樹脂 | 100重量部 |
| (B) シリコーン系エマルジョン | 20～300重量部 |
| (C) 水 | 100～10000重量部 |

ここで(B)成分は、オルガノポリシロキサン10～60重量%、界面活性剤0.1～10%を含有するシリコーン系エマルジョンである、からなる水分散型撥水撥油処理剤組成物で処理することにより、優れた撥水撥油性を紙基材に付与することができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0012】

本発明に使用される紙基材としては一般に市販されている、クラフト紙、上質紙、ライナー、ダンボールなどが使用可能で、例えば、マニラ麻、こうぞ、みつまたなどの天然繊維、テトロン、ビニロン、アクリルなどの合成繊維を主原料としたものが利用できる。

【0013】

本発明に使用される(A)成分のPVA系樹脂は水溶性で、水溶液として処理剤組成物の主成分を占める。一般に市販されているPVA系樹脂を利用すること

ができるが、以下に述べるような特定のPVA系樹脂を選択した方がより有利に本発明の目的を達成できる。

【0014】

PVA系樹脂の大まかな特性は重合度とケン化度で規定されるが、重合度は4%水溶液の20℃での粘度として2～80 mPa・s、ケン化度は80～99.5モル%を満たすPVA系樹脂を一種類又は複数種類選択して使用することが好ましい。4%水溶液の20℃での粘度が2 mPa・s未満では造膜性が不足してしまい、80 mPa・sを超えると塗工性が悪くなってしまう。ケン化度80モル%未満では撥油性が十分得られない場合があり、99.5モル%を超えると撥水性が低下してしまうことがある。

【0015】

特に好ましくは、4%水溶液の20℃での粘度が10～50 mPa・s、かつケン化度が85～95モル%を満たすPVA系樹脂を選択する。4%水溶液の20℃での粘度が10 mPa・s未満でも50 mPa・sを超えても(B)成分のシリコーン系エマルジョンとの良好な分散状態が得られ難くなり、またケン化度が85～95モル%の範囲から外れると得られる撥油性の水準が処理条件などに左右され易くなってくる。相当する概略の重合度としては200～3000、さらに好ましくは500～2500のものである。

【0016】

本発明の撥水撥油紙を使用する用途にもよるが、熱可塑性を示す温度の高いPVA系樹脂が好ましく利用でき、150℃以下では明らかな可塑性を示さない方が処理時の加熱による悪影響が少ない。

【0017】

本発明に使用するPVA系樹脂には、公知の重合性ビニル系モノマーを5モル%以下を目安に、その撥油性効果を損なわない範囲で、共重合したものも用いることができる。重合性ビニル系モノマーとしては、例えば、メチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、アリルメタアクリレート等のメタアクリル酸エステル、メチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、ブチルビニルエーテル、スチレン、ブテン、ブタジエン、アクリロニトリル、ア

クリルアミド、無水マレイン酸、塩化ビニル等があげられる。

【0018】

また同じ様に、側鎖基の5モル%以下を目安に炭素数1～20の炭化水素基、例えばアルキル基、アリール基、及びそれらの水素原子がケイ素含有基で置換したのもを用いることができる。

【0019】

本発明に用いるPVA系樹脂には、その効果を損なわない範囲で各種添加剤を加えてもよい。例えば、シランカップリング剤をPVA系樹脂に対して0.5～10重量%の添加すれば密着性の向上が期待できる。適当なシランカップリング剤としては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランシ、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等で良好な結果が得られる。

【0020】

本発明に使用される(B)成分としてのシリコーン系エマルジョンとしては、市販の汎用品から水分散型のものであり、かつPVA系樹脂と混合して良好な分散状態を形成できるものを選択して使用することができる。骨格構造が主にジメチルシロキサンから構成されているシリコーンを主成分とするシリコーン系エマルジョンが撥水性や非粘着性の点から好ましく、例えば撥水処理用、離形処理用、剥離紙用などのシリコーン系エマルジョンが利用に適している。これらのシリコーン系エマルジョンは硬化型でも非反応型でも使用できる。

【0021】

PVA系樹脂の100重量部に対し、シリコーン系エマルジョンを20～300重量部を含有し、好ましくはエマルジョン中のシリコーン成分として5～100重量部の範囲になるように配合し、後述する塗工方法や塗工量に合わせて粘度及び濃度を調整するため(C)成分の希釈水を適宜加えて、公知の方法を用いて均一に分散して処理剤組成物とする。使用できる(C)成分の水は、水道水程度の不純物濃度であれば十分であるが、強酸、強アルカリ、多量のアルコール、塩類などの混入した水は分散性を低下させるため使用には適さない。

【0022】

水の量は、実際に使用する塗工装置に適した粘度と、目標とする紙材料への塗工量を満たすように調整されるもので、特に限定されるものではないが、一般的には濃度1～20%である。水の配合量としては(A)成分の100重量部に対して100から10000重量部が好ましい。100重量部未満では分散が難しくなり、10000重量部を超えると分散状態の経時での低下が大きくなる。

【0023】

これらの成分以外に、他の任意成分、例えば非粘着性を制御する目的でシリコーンレジン、シリカ、又はケイ素原子に結合した水素原子やアルケニル基を有さないオルガノポリシロキサン、界面活性剤などのレベリング剤、水溶性高分子、例えばメチルセルロースなどのセルロース誘導体、デンプン誘導体、などの増粘剤、造膜性を高める目的でスチレン・無水マレイン酸共重合体等などの公知の改良剤を必要に応じて添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0024】

紙基材上に処理剤組成物を塗工する方法は、塗工液の粘度、塗工速度等を考慮した通常行われている塗工方法、カレンダー塗工、グラビアコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ワイヤーバーなどの各種コーターを用いた塗工、スプレー塗工等を利用することができる。処理剤組成物の塗工量は固形分として0.1g/m²以上、好ましくは1～5g/m²の範囲であり、0.1g/m²未満では良好な撥油性を維持することが難しく、5g/m²を越えても性能向上は小さくコスト上不利である。

【0025】

塗工後、乾燥機を通過させて加熱乾燥させて撥水撥油紙を得る。加熱乾燥の条件は、例えば140℃以上の温度で10秒以上の条件が一般的である。

【0026】

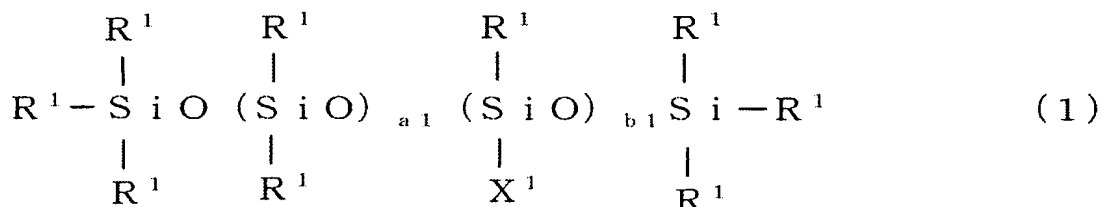
本発明の撥水撥油紙を得るために、特に望ましい(B)成分としてのシリコーン系エマルジョンは、以下のオルガノポリシロキサン(D1)～(D3)成分、界面活性剤(E)成分、水(F)成分、架橋剤(G2)～(G3)、触媒(H2

) ~ (H3) 成分、及び上述の (A) 成分とから選択して調製される組成物である。以下、これらの組成物について説明する。

【0027】

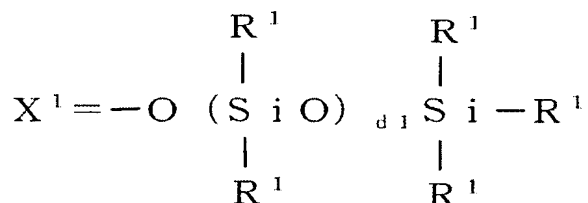
オルガノポリシロキサン (D1) 成分は、平均組成式 (1) で示される構造を有し、

【化7】



式中、 R^1 は一価炭化水素基を示すが、後述する縮合及び付加反応のための官能基として水酸基及びアルケニル基は除かれる。 X^1 は以下の式で示される基である。

【化8】



$a1$ 、 $b1$ 、 $d1$ はオルガノポリシロキサンの 25℃での粘度が 0.05 ~ 500 Pa·s を満を満たす正数から選ばれ、 $28 \leq a1 + b1 \times (d1 + 1) \leq 2,000$ 、 $b1$ 、 $d1$ は 0 であってもよい。

【0028】

ここでの R^1 は炭素数 1 ~ 20 の一価の炭化水素基を示し、例えば、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、あるいはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シ

アノ基などで置換したクロロメチル基、シアノエチル基などのような非置換または置換 1 価炭化水素基などから選択される基である。(D1) 成分のオルガノポリシロキサン全体に含まれる R^1 はその少なくとも 80% がメチル基であることが製造上及び特性上好ましい。

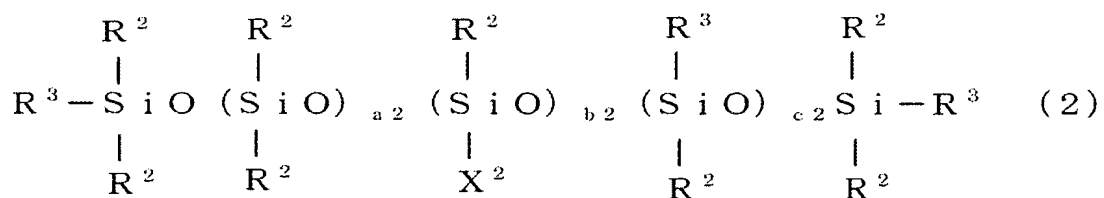
【0029】

(D1) 成分のオルガノポリシロキサンは、後述する (D2) や (D3) 成分とは異なり、(E) 及び (F) と組み合わせられて非反応性のシリコーン系エマルジョンとして利用される。(D1) 成分は、皮膜と化学的に結合されていないため皮膜から除去されやすく、そのため撥水性は経時でより低下し易い傾向にある。これを抑制する方法として、 R^1 として極性基や親水性の基を、撥水性が損なわれない程度に導入してもよいし、後述するように極性基や構造を多く持った樹脂で変性されたものを選択あるいは併用してもよい。(A) 成分の PVA 系樹脂との相互作用がより大きくなり皮膜からの流出を抑える効果が期待できる。また、組み合わせる (A) 成分の PVA 系樹脂を、上述の公知の重合性ビニル系モノマーを共重合したものをを用いることもできる。

【0030】

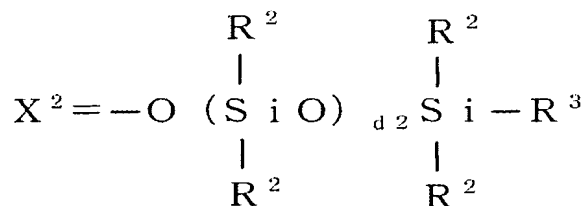
他の好ましいオルガノポリシロキサンである (D2) 成分は、平均組成式 (2) で示される構造を有し、1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を持つものである。

【化9】



式中、 R^2 はアルケニル基及び R^1 と同じ一価炭化水素基で、 R^3 は水酸基または R^2 と同じ基を示し、 X^2 は以下の式で示される基である。

【化10】



$a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ はオルガノポリシロキサン 25°C での粘度が $0.05 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を満たす正数から選ばれ、 $28 \leq a2 + b2 \times (d2 + 1) + c2 \leq 2,000$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ は0であってもよい。

【0031】

(D2)成分のオルガノポリシロキサン全体に含まれる R^2 はその少なくとも80%がメチル基であることが製造上及び特性上好ましい。

【0032】

(D2)成分のオルガノポリシロキサンの1分子が持つ水酸基は縮合反応で硬化するための官能基として2個以上が必要であり、後述する(E)、(F)、架橋剤(G2)成分及び硬化剤(H2)成分と組み合わせられて硬化型のエマルジョンとして利用される。水酸基が2個未満では硬化後も未架橋分子が残る可能性が高く、撥水性が経時で低下する傾向が大きくなるため望ましくない。

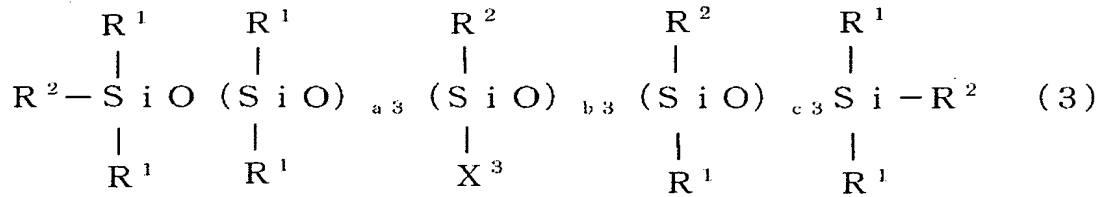
【0033】

望ましくはオルガノポリシロキサン100gあたりの含有量としては 0.001 モルから 0.1 モルであり、 0.0001 モル未満では撥水性が経時で低下し、 0.1 モルを越えるとポットライフが短くなり取り扱いが難しくなる。相当する式(2)及び置換基 X^2 の $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ としては、1分子が持つ水酸基の数 $b2 + c2 + 2$ が $2 \sim 150$ の範囲になるように選ばれる。

【0034】

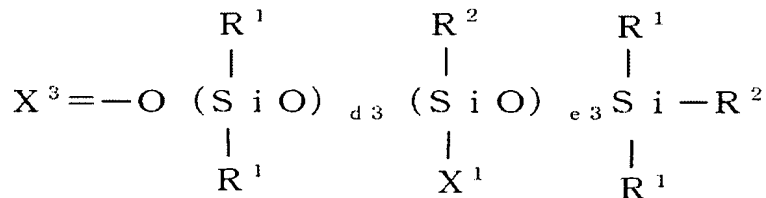
もう一つの好ましいオルガノポリシロキサンである(D3)成分は、平均組成式(3)で示される構造を有し、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を持つものである。

【化 1 1】



式中、 R^1 は上記したと同じ一価炭化水素基、 R^2 はアルケニル基または R^1 と同じ基を示し、 X^3 は以下の式で示される基である。

【化 1 2】



$a3$ 、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$ はオルガノポリシロキサン の 25°C での粘度が $0.05 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を満を満たす正数から選ばれ、 $28 \leq a3 + b3 \times (d3 + e3 + 1) + c3 \leq 2,000$ 、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$ は 0 であってもよい。

【0035】

(D3) 成分のオルガノポリシロキサン全体に含まれる R^1 はその少なくとも 80% がメチル基であることが、 R^2 はビニル基であることが製造上及び特性上好ましい。

【0036】

(D3) 成分のオルガノポリシロキサンの 1 分子が持つアルケニル基は付加反応で硬化するための官能基として 2 個以上が必要であり、後述する (E) 成分、(F) 成分、架橋剤 (G3) 成分及び硬化剤 (H3) 成分と組み合わせられて硬化型のエマルジョンとして利用される。アルケニル基が、2 個未満では硬化後も未架橋分子が残る可能性が高く、(D2) の場合と同じように撥水性が経時で低下する傾向が大きくなるため望ましくない。

【0037】

望ましくはオルガノポリシロキサン100gあたりの含有量としては0.001モルから0.1モルであり、0.001モル未満では撥水性が経時で低下し、0.1モルを越えるとポットライフが短くなり取り扱いが難しくなる。相当する式(3)及び置換基 X^3 の a^3 、 b^3 、 c^3 、 d^3 、 e^3 としては、1分子が持つアルケニル基の数 $d^3 + b^3 \times (e^3 + 1) + c^3 + 2$ が2～150の範囲になるように選ばれる。

【0038】

(D1)、(D2)、(D3)成分のオルガノポリシロキサンは、25℃における粘度の範囲が0.05～500Pa・sであり、粘度が0.05Pa・s未満では非粘着性が得られ難く、500Pa・sを超えると(A)成分との分散性が低下する。望ましくは粘度が0.1～100Pa・sである。相当する式(1)～(3)及び置換基 $X^1 \sim X^3$ の a 、 b 、 c 、 d 、 e としては、重合度 $a + d + b \times (c + e + 1) + 2$ が30～2,000の範囲になるように選ばれる。

【0039】

(D1)、(D2)、(D3)成分のオルガノポリシロキサンの主骨格構造は直鎖であるが、 b が0でない場合で示されるように分岐鎖構造を含むものも使用できる。(D1)、(D2)成分のオルガノポリシロキサンは、それぞれ有機系樹脂で変性されたオルガノポリシロキサンを用いてもよい。有機系樹脂としては、例えば、PVA樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂など極性基や親水性の構造を有するものが挙げられる。

【0040】

オルガノポリシロキサンは、変性されることで(A)成分のPVA系樹脂との相互作用がより強くなって分散性が向上し、また皮膜内により強固に保持されて撥水性や非粘着性の経時低下が軽減される。変性に用いる有機系樹脂の量は、本発明が目的とする撥水性や非粘着性を損なわない程度、オルガノポリシロキサンに対して5重量%以下を目安とするが、有機系樹脂の種類や構造により適宜調整されるものである。

【0041】

好ましい水としての (F) 成分は、上述のものと同一ものが使用できる。配合量も同様に、(D 1) ~ (D 3) 成分の 1 0 0 重量部に対して 1 0 0 から 4 0 0 重量部が好ましい。1 0 0 重量部未満では分散が難しくなり、4 0 0 重量部を超えると分散状態の経時での低下が大きくなる。

【 0 0 4 2 】

好ましい界面活性剤としての (E) 成分は、ノニオン系、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル等のアルキルエーテル型のもの、ポリオキシエチレンオレート、ポリオキシエチレンラウレート等のアルキルエステル型のものが挙げられる。これらのノニオン系乳化剤は 1 種単独又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。安定なシリコーンエマルジョン組成物を得るには、これらノニオン系乳化剤の単独あるいは混合後の H L B が 1 0 ~ 1 5 であることが望ましい。

【 0 0 4 3 】

また、アニオン型界面活性剤やカチオン型界面活性剤も使用できるが、ノニオン系界面活性剤と併用することが、分散性の点から望ましい。

【 0 0 4 4 】

界面活性剤 (E) の配合量は、良好な分散状態とその持続性が十分得られる最少の量とすることが望ましい。具体的には (D 1) ~ (D 3) 成分の P V A 系樹脂の 1 0 0 重量部に対し 0 . 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 2 ~ 6 重量部である。0 . 1 重量部未満では乳化が困難になり、1 0 重量部を超えると、(D 3) と (G 3) 成分の付加反応を阻害して撥水性や非粘着性が低下する場合がある。

【 0 0 4 5 】

好ましい架橋剤としての (G 2) 成分は、上述の (D 2) 成分と縮合反応してエマルジョンを硬化させる。オルガノハイドロジェンポリシロキサンまたはオルガノポリシロキサンであって 1 分子中に S i H または加水分解性基を少なくとも 3 個有するものが利用できる。含有される S i H または加水分解性基のモル数が、(D 2) 成分に含まれる水酸基のモル数の 5 ~ 2 0 0 倍に相当する量が用いられるが、一般的なオルガノポリシロキサンでの配合重量部としては、(D 2) 成分のオルガノポリシロキサン 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 3 0 重量部の範囲で

ある。

【0046】

(G2) 成分の配合量に含有される SiH または加水分解性基のモル数が (D2) 成分に含まれる水酸基のモル数の下限未満では、水酸基と SiH または加水分解性基の化学反応による橋掛け結合が十分ではなく撥水性や非粘着性が低下する一方、上限以上配合しても効果の顕著な増加は見られず、かえって経時変化の原因となるうえ、経済的にも不利となる。

【0047】

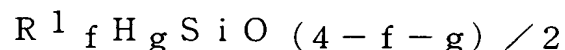
もう一つの好ましい架橋剤としての (G3) 成分は、上述の (D3) 成分と付加反応してエマルジョンを硬化させる。1分子中に SiH を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、上述 (G2) のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと同じものが使用できる。含有される SiH または加水分解性基のモル数が、(D3) 成分に含まれるアルケニル基のモル数の1～5倍に相当する量が用いられ、一般的なオルガノハイドロジェンポリシロキサンでの配合重量部としては、(D3) 成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1～20重量部の範囲である。

【0048】

(G3) 成分の配合量に含有される SiH のモル数が (D3) 成分に含まれるアルケニル基モル数の下限未満では、アルケニル基と SiH の付加反応による橋掛け結合が十分ではなく撥水性や非粘着性が低下する一方、上限以上配合しても効果の顕著な増加は見られず、かえって経時変化の原因となるうえ、経済的にも不利となる。

【0049】

(G2)、(G3) 成分に使用されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、下記組成式



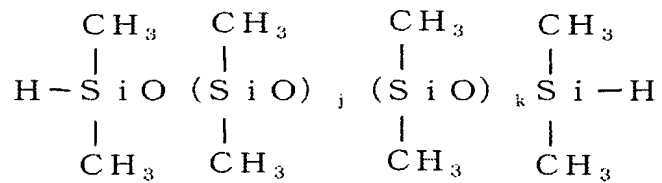
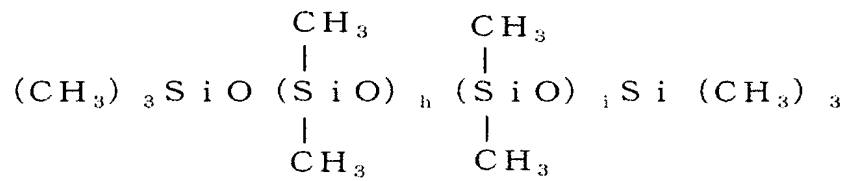
(式中、 R^1 は上述と同様の意味を示し、 f は $0 \leq f \leq 3$ 、 g は $0 < g \leq 3$ 、 $f + g$ は $1 \leq f + g \leq 3$ の実数である。) で示され、1分子中に SiH を少なくとも3個有することが必要である他は特に限定されず、分子構造は直鎖状、分岐鎖

状もしくは環状のいずれであってもよい。粘度も数 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ～数万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であれば良い。

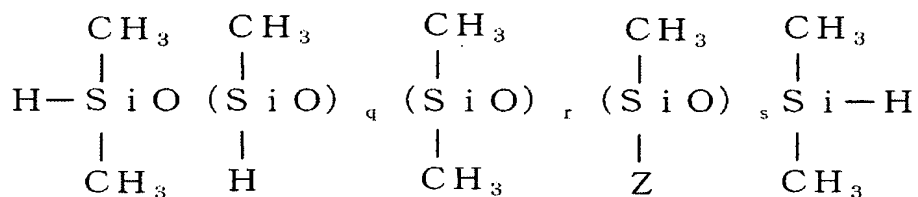
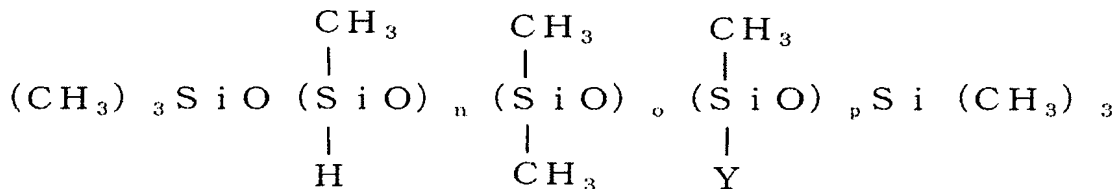
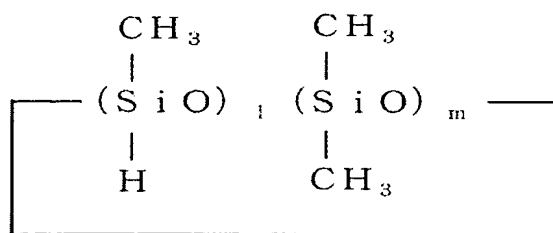
【0050】

オルガノハイドロジエンポリシロキサン具体例として下記のオルガノポリシロキサンを挙げることができる。

【化13】



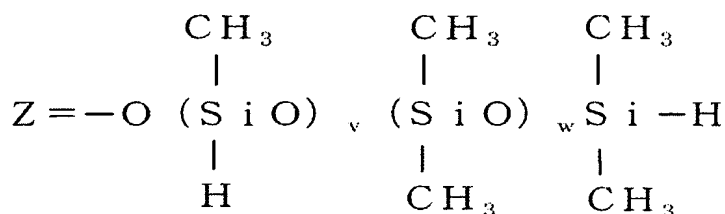
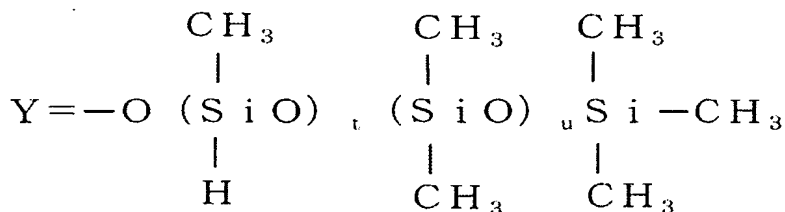
【化14】



【0051】

但し、上記構造式及び組成式において、Meはメチル基、YとZは以下の構造式で示される基であり、かつ、hからwは次に示される範囲の整数である。h, l, nは3～500、m, p, sは1～500、i, j, k, o, q, r, t, u, v, wは0～500。

【化15】



【0052】

(G2) 成分に使用されるポリオルガノシロキサンは、下記組成式

$$\text{R}^1_f \text{W}_g \text{SiO} (4 - f - g) / 2$$

(式中、 R^1 は上述と同様の意味を、 W は加水分解性基を示し、 f は $0 \leq f \leq 3$ 、 g は $0 < g \leq 3$ 、 $f + g$ は $1 \leq f + g \leq 3$ の実数である。)で示され、1分子中に珪素原子に結合した加水分解性基を少なくとも3個有することが必要である。他は特に限定されず、分子構造は直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のいずれであってもよい。粘度も数 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ～数万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であれば良い。

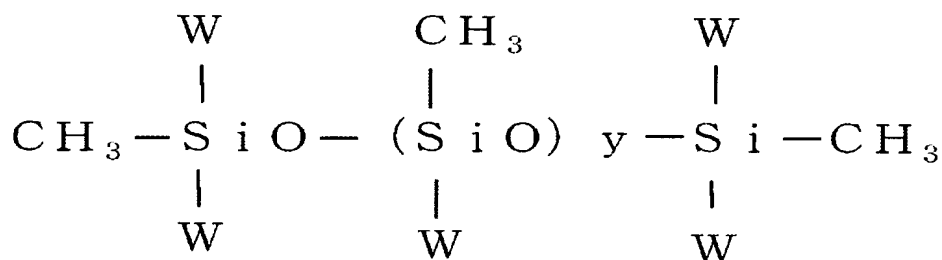
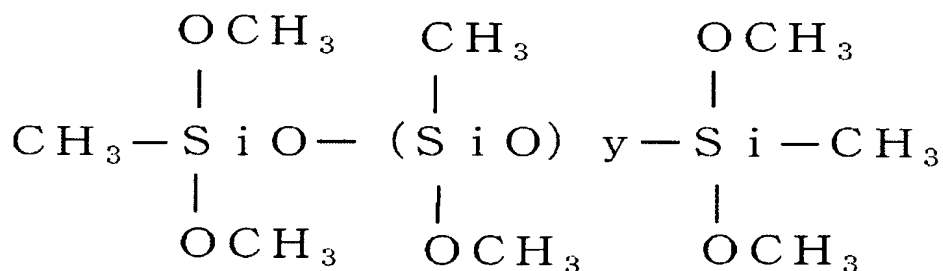
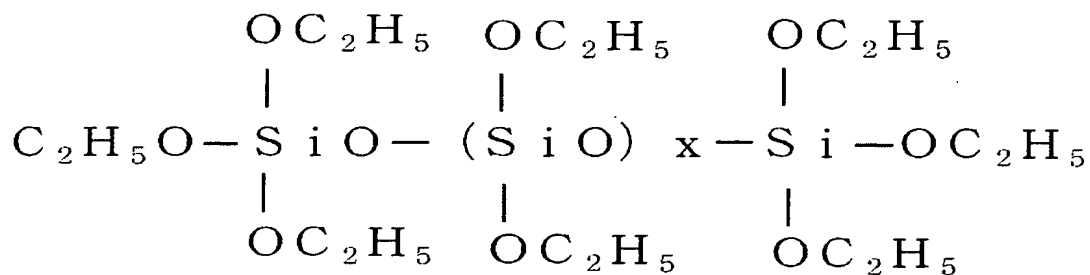
【0053】

加水分解性基としては、珪素に直接結合したメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、イソプロペノキシ基などのアルコキシ基、アセトキシ基などのアシルオキシ基、エチルアミノ基などのアミノ基、アミド基、エチルメチルブタノキシム基などのオキシム基、塩素、臭素などのハロゲン原子を有するものが挙げられる。

【0054】

具体的には以下のポリオルガノシロキサンが使用できる。

【化 16】



ここでのWは $\text{CH}_3\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{NO}-$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}-$ 、 $\text{CH}_2=(\text{CH}_3)\text{CO}-$ などの加水分解性基を示し、 x 、 y 、 z は0～500の範囲の整数である。

【0055】

好ましい硬化剤としての(H2)成分は、(D2)成分と(G2)成分の縮合反応を促進して架橋させ、撥水性和非粘着性を付与し持続性を高めるために用いられる。かかる縮合反応触媒としては、塩酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、マレイン酸、トリフロロ酢酸などの酸類、水酸化ナトリウ

ム、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ類、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、炭酸ナトリウムなどの塩類、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄、ジルコニウム、セリウム、チタン等の金属の有機酸塩、アルコキシド、キレート化合物などの有機金属化合物が挙げられる。例えば、亜鉛ジオクテート、チタントライソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0056】

上記縮合反応用触媒は、(D2)成分と(G2)成分の合計重量に対して0.1～10% (重量比) 配合することが、性能を付与持続する上で好ましいが、前記成分の反応性又は所望の硬化速度に応じて適宜増減させることができる。

【0057】

もう一つの好ましい硬化剤としての(H3)成分は、(D3)成分と(G3)成分の付加反応を促進して架橋させ、撥水性和非粘着性を付与し持続性を高めるために用いられる。かかる付加反応用触媒としては、例えば、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸-オレフィンコンプレックス、塩化白金酸-アルコール配位化合物、ロジウム、ロジウム-オレフィンコンプレックス等が挙げられる。上記付加反応用触媒は、(D3)成分と(G3)成分の合計重量に対し、白金の量又はロジウムの量として5～1000ppm (重量比) 配合することが、性能を付与持続する上で好ましいが、前記成分の反応性又は所望の硬化速度に応じて適宜増減させることができる。

【0058】

以上の各成分以外に、他の任意成分、例えば白金族金属系触媒の触媒活性を抑制する目的で、各種有機窒素化合物、有機りん化合物、アセチレン誘導体、オキシム化合物、有機ハロゲン化合物などの触媒活性抑制剤、非粘着性を制御する目的でシリコーンレジン、シリカ、又はケイ素原子に結合した水素原子やアルケニル基を有さないオルガノポリシロキサン、界面活性剤などのレベリング剤、水溶性高分子、例えばメチルセルロースなどのセルロース誘導体、デンプン誘導体、などの増粘剤、造膜性を高める目的でスチレン・無水マレイン酸共重合体等などの

公知の改良剤を必要に応じて添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0059】

シリコーン系エマルジョンの製造は、公知の方法を用いて上記成分を均一に分散すればよい。各成分の組み合わせは反応形式によって別けられる。非反応型では (D 1)、(E)、(F)、縮合型では (D 2)、(E)、(F)、(G 2)、(H 2)、付加型では (D 3)、(E)、(F)、(G 3)、(H 3) である。付加型での製造方法の一例を示せば、(D 3)、(F) の一部、(E)、(G 3) を、プラネタリーミキサー、コンビミキサーなどの高剪断可能な攪拌装置を用いて混合し、転相法により乳化し、(F) 成分の残分を加えて希釈してエマルジョンにするものが挙げられる。各成分は単一で使用しても 2 種類以上を併用しても良い。

【0060】

より望ましい製造方法は、上述の製造方法において (I) 成分として P V A 系樹脂を少量配合するものである。この (I) 成分の P V A 系樹脂は (E) 成分の界面活性剤とともに、(D 1)、(D 2)、(D 3) 成分のオルガノポリシロキサンが、エマルジョン化されるのを助け、また形成されたエマルジョンを安定化させる作用を有する。

【0061】

この方法で得られたシリコーン系エマルジョンは、(A) 成分の P V A 系樹脂と混合して処理剤組成物を製造する際の分散性に優れ、製造された処理剤組成物の分散状態の経時安定性も良好なものとなる。

【0062】

シリコーン系エマルジョンの製造に使用される (I) 成分の P V A 系樹脂は、4 % 水溶液の 2 0 °C での粘度が 1 0 ~ 5 0 m P a · s、かつケン化度が 8 5 ~ 9 5 モル % の範囲のものが好ましく、エマルジョン化を促進及びエマルジョンの安定化に適している。(A) 成分との分散性及び経時安定性の点からは (A) 成分に類似の P V A 系樹脂を (I) 成分として使用の方が良好な結果が得られる。

(D 1) ~ (D 3) 成分 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 重量部の P V A 系樹脂

を（I）成分としてシリコン系エマルジョンの製造に用いればよい。

【0063】

縮合反応（H2）及び付加反応用硬化剤（H3）成分は他の成分と同時に乳化せず、他の成分をエマルジョンにして（A）成分との分散液とした後に、使用する直前に添加することが望ましい。より好ましくは、触媒は添加に先立ち水分散可能なものとするのが好ましく、例えば、界面活性剤と予め混合しておく、上述の方法でエマルジョンにしておく方法などが有効である。

【0064】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0065】

A. 原料の調製

調製例 1

4%水溶液の20℃での粘度30 mPa・s、ケン化度90モル%のPVA樹脂100重量部と、水900重量部を混合し、均一な溶液になるまで攪拌して10%水溶液を調整した。これを（A）成分のPVA系樹脂として用いた。

【0066】

調製例 2

4%水溶液の20℃での粘度5 mPa・s、ケン化度80モル%のPVA樹脂100重量部と、水900重量部を混合し、均一な溶液になるまで攪拌して10%水溶液を調整した。これを（A）成分のPVA系樹脂として用いた。

【0067】

調製例 3

4%水溶液の20℃での粘度60 mPa・s、ケン化度98モル%のPVA樹脂100重量部と、水900重量部を混合し、均一な溶液になるまで攪拌して10%水溶液を調整した。これを（A）成分のPVA系樹脂として用いた。

【0068】

調製例 4

容器内全体を攪拌できる錨型攪拌装置と、周縁に小さな歯型突起が上下に交互に設けられている回転可能な円板とを有する 5 リットルの複合乳化装置に、25℃での粘度が 0.4 Pa・s であり、分子鎖の両末端はジメチルビニルシリル基で封鎖され、主骨格はメチルビニルシロキサン単位が 1.0 モル%でジメチルシロキサン単位が 99.0 モル%で構成されているポリオルガノシロキサン（ビニル基含有量 = 0.03 モル / 100 g）を 10 重量部、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、 $\text{MeHSiO}_2/2$ で表されるメチルハイドロジェンシロキサン単位を 95 モル%含有し、粘度が 25 mPa・s であるメチルハイドロジェンポリシロキサン（H 含有量 = 1.5 モル / 100 g）を 0.6 重量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルの HLB が 13.6 のもの 0.1 重量部、4%水溶液の 20℃での粘度 30 mPa・s、ケン化度 90 モル%の PVA 樹脂 0.5 重量部（予め 10%水溶液に調整したもの 5 重量部として使用）、触媒活性抑制剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.04 重量部を仕込み、均一に攪拌混合した。

【0069】

この混合物に水 1 重量部を添加して転相させ、引続き 30 分間攪拌した。追加の水 26 重量部を加えて希釈して攪拌し、固形分 30% の O/W 型エマルジョンを得た。これを (B) 成分のシリコーン系エマルジョンとして用いた。

【0070】

B. 処理剤組成物の調製

実施例 1

調製例 1 の PVA 系樹脂水溶液を 100 重量部、信越化学工業（株）製のシリコーン系エマルジョン KM-768（シリコーン分 30%）を 20 重量部、水 40 重量部と信越化学工業（株）製の白金触媒エマルジョン CAT-PM-10A を 0.3 重量部（シリコーン分に対する白金重量 150 ppm）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0071】

実施例 2

調製例 1 の PVA 系樹脂水溶液を 100 重量部、調製例 4 のシリコーン系エマ

ルジョンを2重量部、水を4重量部、CAT-PM-10Aを0.1重量部（シリコン分に対する白金重量150ppm）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0072】

実施例3

調製例1のPVA系樹脂水溶液を100重量部、調製例4のシリコン系エマルジョンを20重量部、水を40重量部、CAT-PM-10Aを0.9重量部（シリコン分に対する白金重量150ppm）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0073】

実施例4

調製例1のPVA系樹脂水溶液を100重量部、調製例4のシリコン系エマルジョンを30重量部、水を60重量部、CAT-PM-10Aを1.4重量部（シリコン分に対する白金重量150ppm）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0074】

実施例5

調製例2のPVA系樹脂水溶液を100重量部、調製例4のシリコン系エマルジョンを20重量部、水を40重量部、CAT-PM-10Aを0.9重量部（シリコン分に対する白金重量150ppm）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0075】

実施例6

調製例3のPVA系樹脂水溶液を100重量部、調製例5のシリコン系エマルジョンを20重量部、水を40重量部、CAT-PM-10Aを0.9重量部（シリコン分に対する白金重量150ppm）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0076】

比較例1

調製例 1 の P V A 系樹脂水溶液を 100 重量部、調製例 4 のシリコン系エマルジョンを 1 重量部、水を 2 重量部、C A T - P M - 10 A を 0.05 重量部（シリコン分に対する白金重量 150 p p m）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0077】

比較例 2

調製例 1 の P V A 系樹脂水溶液を 100 重量部、調製例 4 のシリコン系エマルジョンを 40 重量部、水を 80 重量部、C A T - P M - 10 A を 1.8 重量部（シリコン分に対する白金重量 150 p p m）配合し良く混合したものを処理剤組成物とした

【0078】

C. 撥水撥油紙の作成

調製例で調製した処理剤組成物を坪量 50 g/m^2 の市販クラフト紙に、固形分としての塗工量が 2 g/m^2 になるようにバーコーターを用いて塗工し、乾燥機で $140^\circ\text{C} \times 30$ 秒の条件で加熱して撥水撥油紙を作成した。

【0079】

D. 評価方法

分散状態

室温で 1 週間放置した後の外観を目視で観察し、分離が見られず良好ないものを○、僅かに分離傾向が見られるものを△、分離しているものを×とした。

【0080】

撥油性

3M キットテスト（T A P P I - R C - 338）により測定した。3M キットテスト法は、ヒマシ油、トルエン、ヘプタンが配合された試験油を撥水撥油紙表面におき、浸透を受けるか否かを測定する試験である。浸透を受けなかった最大の試験油のキット番号を評価結果とし、数値が大きいほど撥油性に優れることを示す。キット番号が 12 以上を○、キット番号が 8～11 を△、キット番号が 7 以下を×として示した。

【0081】

撥水性

撥水撥油紙表面の水に対する接触角で測定した。接触角が大きいほど撥水性が良好であることを示す。

接触角が 100° を超えるものを○、 100° 未満 90° 以上のものを△、 90° 未満のものを×として示した。

【0082】

非粘着性

撥水撥油紙表面にニットー31Bテープ（巾50mm）を貼り、20g荷重で 70°C の条件で20時間エージング後、テープを 180° 方向で剥がす際に必要な力をオートグラフで測定した。

剥離力が1N以下のものを○、1Nを超えるものを×として示した。

【0083】

E. 評価結果

以下の表1に結果をまとめた。

【表 1】

| N o . | 分散状態 | 撥油性 | 撥水性 | 非粘着性 |
|-------|------|-----|-----|------|
| 実施例 1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 | ○ | △ | ○ | ○ |
| 実施例 5 | ○ | △ | ○ | ○ |
| 実施例 6 | △ | △ | △ | ○ |
| 比較例 1 | ○ | ○ | × | × |
| 比較例 2 | ○ | × | ○ | ○ |

【0084】

【発明の効果】

撥油性に優れたPVA樹脂と、撥水性や非粘着性の良好なシリコンを組み合わせ、両方の材料の利点を両立させるべく検討した結果、特定の構造を有する材料を特定の条件で組み合わせることで、撥油性、撥水性、非粘着性を合わせ持つ処理用組成物を見出し本発明に到った。両者ともに環境に対する安全性が高く無害な材料であり、パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替えとして好適に利用できる。有機溶剤を含有しない水分散型として利用できるため、溶剤使用による環境問題や危険性などからの不利益を回避できる。この組成物で処理された紙基材はリサイクルが容易で、環境負荷の小さい製品となる。フッ素化合物に由来する有害性や環境問題を解決できる。溶剤を含まず、使用する際にも不要なため管理やコストの面で有利。リサイクルが容易で、環境負荷が軽減される。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記成分からなるからなる水分散型撥水撥油処理剤組成物。

- | | |
|------------------|--------------|
| (A) PVA系樹脂 | 100重量部 |
| (B) シリコーン系エマルジョン | 20～300重量部 |
| (C) 水 | 100～10000重量部 |

ここで (B) 成分は、オルガノポリシロキサン 10～60重量%、界面活性剤 0.1～10%を含有するシリコーン系エマルジョンである。

【効果】 撥油性に優れたPVA樹脂と、撥水性や非粘着性の良好なシリコーン
を特定の条件で組み合わせることで、撥油性、撥水性、非粘着性を合わせ持つ処
理用組成物を見出した。両者ともに環境に対する安全性が高く無害な材料であり
、パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替えとして好適に利用できる。

【選択図】

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 0 1 6 6 2 1 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 1 1 7 1 9 0 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0 0 9 5 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 1 月 2 7 日 |

< 認定情報・付加情報 >

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 1月24日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 6 6 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社